アルミニウム電解コンデンサ用箔

山ノ井 智明*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 64, No. 9 (2014), 419-432

© 2014 The Japan Institute of Light Metals

Foils for aluminum electrolytic capacitors

Tomoaki YAMANOI*

Keywords: aluminum foil, electrolytic capacitor

1. はじめに

コンデンサ（キャパシタ）は、電子回路に不可欠な電子部品であり、電気製品、電子機器の小型化・薄肉化、高密度化、高性能・高信頼性に対応すべく、セラミックコンデンサ、各種フィルムコンデンサ、アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ等、さまざまな種類のコンデンサが開発されてきた¹⁾。

このうち99.9～99.99%純度のアルミ箔（以下アルミニウムはアルミと略記）を陽極とするアルミ電解コンデンサは、フィルムコンデンサ、セラミックスコンデンサ等と比較して高静電容量で高耐電圧のものを比較的安価に製造可能であるという特徴を活かし、コンデンサの中でも約3割の生産量を占めている。この電解コンデンサに用いられるアルミ箔は、後述するように通常、電気化学的エッチングにより拡面処理（アルミ箔に凹凸を付ける表面積の拡大処理）されるため、電解コンデンサ電極用箔用途に固有の特性が要求される。

この電解コンデンサ電極用のアルミ箔（以下、アルミ電解コンデンサ用箔と呼ぶ）、特に陽極に用いられる高純度アルミ箔については、過去から多くの解説記事が書かれている^{2)～7)}。本稿では、100年以上の歴史のある⁸⁾、このアルミ電解コンデンサが現在もなお電子回路の重要な受動部品としての価値を保ち、性能面で進化を続けている理由についての考察の一助となることを狙いとして、製品、技術が大きく進化したトピックスを中心に電極箔である高純度アルミ箔の視点からの概説を試みる。

2. 電解コンデンサとはどんなものか

2.1 アルミ電解コンデンサ用箔の種類と特徴

図1に工業的に用いられるアルミ電解コンデンサの基本構造の模式図を示す。アルミ電解コンデンサは陽極用アルミ箔と陰極用アルミ箔をセパレータと呼ばれる電解液を含浸させた紙（以下、電解紙と呼ぶ）とともに円筒状に巻いた構造をしている。図2は、アルミ電解コンデンサの基本原理を示したものである。コンデンサの静電容量 C は、一般に

$$C = 8.854 \times 10^{-12} \epsilon_r S / d$$

 ϵ_r : 誘電体の誘電率 S : 誘電体の表面積 (m^2) d : 誘電体の厚さ (m)

なる式で与えられる。

アルミ電解コンデンサの誘電体はアルミ酸化皮膜 (Al_2O_3) であり、その ϵ_r は8～10でほぼ一定の値をとる。また、誘電体の厚さ d は使用電圧が高くなるほど厚くする必要があり、一般的には薄くすることは難しい。そこで、静電容量の増大には表面積を大きくする方法が用いられる。

アルミ電解コンデンサは凹凸のあるアルミ箔の表面に形成される酸化膜とその凹凸に回り込むようにして存在する電解液を利用することから、箔の表面積の拡大により静電容量を著しく大きくすることが可能である。このため、後述するように箔をエッチングすることで表面積の拡大が試みられてきた。

図3はアルミ電解コンデンサの製造工程を示したものである。アルミ電解コンデンサは、アルミ電極箔、リード線、電解紙、電解液、封口ゴム、アルミケース、スリーブ（外側の

図1 素子の基本構造（模式図）

*昭和電工株式会社 アルミ圧延品事業部 (〒590-8576 大阪府堺市堺区海山町6-224)。Aluminum Rolled Products Division SHOWA DENKO K.K. (6-224 Kaisan-cho, Sakai-ku, Sakai-shi, Osaka 590-8576). E-mail: yamanoi.tomoaki.xhopf@showadenko.com

受付日: 平成26年1月21日 受理日: 平成26年6月2日

樹脂カバー) 等々、多くの部品で構成されているが、その中で電極箔となるアルミ箔は、前述した表面積の拡大のための「粗面化 (エッチング)」工程と誘電体皮膜を形成させる「化成」工程を経て図1のように巻回 (巻付け) される。これが、巻回型アルミ電解コンデンサと呼ばれる所以である。

2.2 なぜ高純度アルミ箔が使われるのか

アルミ電解コンデンサは、まず使用される電圧によって定格皮膜耐電圧 V_f を選定する必要がある。これに用いられる箔を大別すると表1のようになる。陽極用に用いられるア

図2 アルミ電解コンデンサの原理

図3 アルミ電解コンデンサの製造工程

ルミ箔は高压用と低压用に分類される。高压用アルミ箔には主として99.99%アルミ箔が、低压用アルミ箔には99.9~99.99%アルミ箔が使用されており、図2に示したように陽極箔の表面積 S の増大のためのエッチング処理と耐電性を持つ誘電体付与のための化成処理が施される。一方、陰極箔は動作原理上、陰極用アルミ箔を陽電位とする高い電圧が加わらないため、陽極の持つ静電容量を確保するのに十分な静電容量を有する薄い酸化皮膜があればよく⁹⁾、エッチング性や強度・コスト等を重視した99.4~99.8%程度のアルミ箔や、エッチング性改善のためにCuを0.15~0.30%程度含有した合金箔が使用される。

調質については、陽極箔のうち高压用アルミ箔は軟質材が、低压用アルミ箔は軟質材と硬質材の両方が用いられる。陰極箔も低压用アルミ箔と同様、軟質材と硬質材の両方が用いられている。この調質は、特に薄箔で高い強度が要求される陰極箔の一部に硬質箔が優先的に使用される場合を除き、主に後述するエッチング条件や製造ラインに適合するように選択されている。

それでは、なぜアルミ電解コンデンサ用箔の中でも特に陽極箔に高純度アルミ箔が用いられるのであろうか。表2に電解コンデンサに活かされる高純度アルミ箔の材料特性をまとめて示す。電解コンデンサ用電極箔に高純度のアルミ箔が用いられる理由は大きく次の5つに大別される。

(1) 拡面性 (エッチング特性)

まず、第1に表1の箔の断面形態に示されるように、エッチングという電気化学的な処理によりきわめて大きな表面積を得ることができることが挙げられる。特に陽極箔では、高压用で約20~40倍、低压用で約80~100倍の拡面率を有している (表2)。

エッチング箔の形態は高压用に用いられる直流エッチングによるトンネルエッチング¹⁰⁾と低压用に用いられる交流エッチングによるスポンジ状エッチングに大別される。前者は太いピット径が得られるため、厚い化成皮膜形成が必要な高压用として用いられ、後者は非常に微細なピットが得られるため低压用として用いられている。陰極箔も拡面のため、

表1 アルミ電解コンデンサ用箔の種類とエッチング形態

種類	陽極用箔						陰極用箔		
	高压用 (Vf>200V)			低压用 (Vf<200V)					
組成 (ppm)	Fe	Si	Cu	Fe	Si	Cu	Fe	Si	Cu
	7～50	7～50	20～60	20～80	20～80	10～30	200～1000	200～2000	0～3000
調質	軟質			軟質, 硬質			軟質, 硬質		
箔厚 (μm)	70～130			60～110			15～60		
エッチング方法	直流			交流			交流, 直流, 化学		
エッチング箔の断面形態
	トンネル型			スポンジ状			スポンジ状		

表2 電解コンデンサに活かされる高純度アルミの材料特性

項目	分類		
	陽極用箔		陰極用箔
	高压用	低压用	
拡面性 (エッチング特性)	トンネル型エッチングにより厚い誘電体皮膜で、約20～約40倍の大きな拡面率を確保できる	スポンジ状エッチングにより約80～約100倍の極めて大きな拡面率を確保できる	陽極箔との合成静電容量が十分に得られる拡面率が確保できる
巻回性 (機械的特性) (ロール形状)	貫通型	芯残し型	
	70～130 μm	60～110 μm	15～60 μm
	アルミ箔の高強度化・高延性化により巻き取りが可能な箔を実現		
誘電体皮膜 (化成特性)	160～750Vの範囲	2～100Vの範囲	極めて薄い酸化皮膜の形成 [ただし、膜厚ゼロ（容量 ∞ ）にはできない]
	陽極酸化法により、比較的誘電率が高く、欠陥の少ない誘電体皮膜の形成が可能（自己修復可能）		
経済性 (コスト)	99.99%レベル純度	99.9%レベル純度	99.85%レベル純度
	高コスト（タンタル等、他のコンデンサ材料よりは安価）	中コスト	低コスト
	コイルエッチング・コイル化成による圧倒的な生産性を有する		
電気特性	コンデンサを形成するのに必要な導電性を有している

図4 エッチング箔の静電容量-化成電圧特性

通常、スポンジ状エッチングが施される。図4はエッチング箔の静電容量 C と化成電圧 V の関係（CV曲線）を示した例である¹¹⁾。図4から平滑面に化成処理を施した場合、CV曲線は負の直線関係になること、エッチングによる拡面処理で静電容量は大きくなることがわかる。なお、低圧用エッチング箔、高圧用エッチング箔それぞれにおいて化成電圧の高い領域で直線関係が崩れているのは、この領域では化成皮膜がエッチングによる粗面を塞ぎ、有効表面積を減じるためである。また、Feに代表されるアルミ中の不純物元素に起因する溶解減量の増大¹²⁾ならびに後述するアルミの結晶組織（集合組織）は、このエッチングによる拡面処理に大きな影響を及ぼすことから、陽極箔には高純度ベースのアルミ箔が用い

出典：2022年までの電子部品技術ロードマップ(JEITA) 2013/02発刊をベースに作成

図5 各種コンデンサの種類とその用途

られている。
(2) 巻回性（機械的特性）
図1および図3に示すようにアルミ電解コンデンサは、その製造過程でエッチング、化成、スリット、端子付けといった工程を経た後に電解紙と重ね合わせて巻き取られ円筒形状にすることで小型化できるという特長がある。この過程で箔が切断したり端子づけの際に破れたりすると製造できなくなる。したがって、これらの工程で破断しない特性（延性・曲げ性）が求められる。
(3) 誘電体皮膜（化成特性）
図2の原理図を見れば明らかなように、アルミ電解コンデンサは陽極側の高純度アルミの表面をエッチングした後に化

成処理して作られた緻密な陽極酸化皮膜 (=誘電体皮膜) がコンデンサとしての電気特性を決めることになる¹³⁾。電気特性のうち耐電圧や漏れ電流については、陽極酸化皮膜中に含有される不純物元素の影響を強く受け、特にFeはアルミとの金属間化合物を形成し、酸化皮膜中に欠陥を生じる¹⁴⁾。このため、皮膜特性を劣化させる不純物元素を避けるため高純度ベースのアルミ箔が要求される。

また、アルミ電解コンデンサは、この陽極酸化皮膜に欠陥があったり、外部要因で新たに欠陥が生じた場合でも、電解液の酸化作用により皮膜の欠陥をある程度自己修復することができる。このことは、アルミ電解コンデンサの信頼性を向上させる要因の一つとなっている。

(4) 経済性 (コスト)

現在の高純度アルミ箔は圧延加工、次工程であるエッチング工程、化成工程がすべてコイル化されており生産性が著しく向上している。また、後述するようにアルミの精製技術の進歩とともに供給量、価格面で競争力のある高純度アルミ箔が多量に生産可能となっている。

また、高純度アルミを誘電体の材料として見た場合にタンタル酸化物よりも安価であることがタンタル電解コンデンサより製造コスト面で優位な理由の一つとなっている。

(5) 電気特性 (導電性)

エッチングされたアルミがそのまま陽極酸化されてコンデンサが形成されているため、電極となるアルミと誘電体皮膜との密着性は極めて高く、複雑な凹凸形状にも電極が追従できる。また、高純度アルミは不純物の影響による導電率の低下が抑えられることも有利な点として挙げられる^{6),7)}。

ただし、アルミ電解コンデンサは極性を持つという制約が

ある。すなわち対極となる電解液とアルミの弁作用によって、陽極箔を正極とした場合には直流耐圧を生じるが、陽極箔を陰極とした場合には低い電圧 (1~2V) でも電流が流れる¹⁵⁾ という特性を有している。

3. コンデンサの中でのアルミ電解コンデンサの位置づけ

3.1 コンデンサの種類とその用途

図5に各種コンデンサがどのような静電容量と定格電圧の領域でどんな用途に使われているのかを示す¹⁶⁾。セラミックコンデンサは一般にpFからnFの領域で使われることが多く、特にその小型薄型のメリットを活かして50V以下の定格電圧で家電、携帯電話等に使用される例が多い。また、近年では誘電体層の薄型化・多積層化と誘電体材料の開発により大容量化を実現し、100μFクラスの低圧用素子も出てきている。この定格電圧の領域は、「①PC・OA・通信ホームエレクトロニクス」をはじめとする信号回路用途や「②電源用途」、「③車載用途」に多く使われている。ここは、アルミ電解コンデンサやタンタル電解コンデンサが得意とする領域で、これらコンデンサによる競争が激しい。一方、フィルムコンデンサは、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリスチレンなどを誘電体として用い、絶縁性の高さと誘電損失 (電圧と電流の位相差から生じる電力損失) の低さから高電圧あるいは高周波用途に用いられている。近年、難しいとされていたフィルムの薄膜化 (3μm以下) が可能となり小型高静電容量のものが得られ、「④EV・HEV」をはじめとする数百~千Vクラスの電源用途への展開が広がっている。

図6 製品とコンデンサの歴史とアルミ電解コンデンサへの要求

アルミ電解コンデンサは、その誘電体皮膜の厚さを陽極酸化処理によって幅広く変えられる利点と他のコンデンサにはない拡面処理技術を生かし、低い定格電圧から高い定格電圧まで小型で安価なコンデンサを提供してきた。しかしながら上述のような他のコンデンサに一部の領域を奪われつつある。そのような中でも低圧の高静電容量側の「②電源用途」や高圧高静電容量側の「⑤電源・エネルギー用途」はアルミ電解コンデンサに代わるものがない。また導電性高分子アルミ固体電解コンデンサのようなこれまでアルミ電解コンデンサの課題とされてきたESR（等価直列抵抗：コンデンサの直流抵抗成分）の低減や長寿命化を達成した素子も開発され、それぞれの境界領域においても競争は続いている。

3.2 コンデンサの歴史とアルミ電解コンデンサへの要求の変遷

図6にアルミ電解コンデンサへの要求が時代とともにどう変化してきたかを知るために電化製品とそれに使われる素子、電源回路をコンデンサの歴史と比較した。

真空管が全盛の時代には、低圧側の定格電圧が25V、高圧側の定格電圧が250～350Vといった比較的狭い使用電圧範囲であったが、テレビの普及によりブラウン管の駆動回路に対応すべく高圧側の定格電圧が450Vクラスにまで引き上げられた。一方、真空管から半導体への世代交代に伴い、低圧側の定格電圧が4V、さらに2Vと低くなり、またPC電源回り等の高周波回路、車載用途への適用から低ESR化、耐リップル性（脈流負荷による発熱耐性）、耐熱性が求められるようになった。それらに対し、アルミ電解コンデンサはそれらの要求特性を満足すべく、進化を続けている。

4. 高純度アルミと電解コンデンサ用箔への適用

4.1 高純度アルミの用途

表3に高純度アルミの主要用途と高純度アルミを使用する理由を示す¹⁷⁾。高純度アルミの主要用途としては、本稿のアルミ電解コンデンサ用箔のほかに磁気ディスク用基板材が挙げられる。磁気ディスク基板に要求される特性としては、(1) 非磁性、(2) 高速回転に耐える剛性、(3) 表面研磨加工性、(4) 平坦度、(5) スパッタ後の表面が欠陥がないこと、

(6) 軽量、(7) 耐熱性、(8) 耐食性、などが挙げられ、近年の記録密度の向上とともに次第に金属間化合物等の表面欠陥の要因となるものを排除した高純度ベースのアルミ箔が用いられるようになってきている。それ以外にも高純度アルミの特性を活かしたボンディングワイヤ、スパッタリングターゲット材、超電導安定化材等に使用されている。

4.2 高純度アルミの製造方法

現在、一般に工業的に行われている精製技術は、三層電解法と偏析法である¹⁸⁾。また、超高純度（99.999%以上）のアルミ精製方法としてはゾーンメルティング法¹⁹⁾があるが、大量生産としては不向きである。以下、アルミ電解コンデンサ箔の原料塊の代表的な製法である、三層電解法と偏析法の概略について述べる。

三層電解法精製炉の概略を図7に示す²⁰⁾。三層電解法は電解槽の中に三つの層（陽極母合金溶湯、精製電解浴、精製アルミ）を形成させ、電解精製を行う方法である。陽極母合金にはAl-Cuの共晶組成が、電解浴にはNa, Ba, Al, Ca, Mgのふっ化物または塩化物が用いられている。原料には純度99.85%のアルミが使われ、精製アルミ1tあたり約14,000～15,000kWhの電力が必要となる。三層電解法で得られるアルミの純度は99.99～99.999%である。三層電解法は高いアルミ純度が得られるが、偏析法に比べ、電力消費量が多い¹⁹⁾。

図7 三層電解法の精製炉の構造

表3 高純度アルミニウムの用途

用途名	純度	高純度アルミニウムを使用する理由
電解コンデンサ用箔	3N-4N	エッチング性、集合組織、誘電体被膜の欠陥少
磁気ディスク用基板材	3N-4N	基板表面の精度向上、欠陥となる金属間化合物が少ない、表面処理性がよい、耐食性
高靱性合金材	3N	破壊靱性の向上、晶出型金属間化合物の数が少なくサイズが小さい
光輝合金	3N	表面処理性がよい、反射率が高い、耐食性
真空蒸着材	3N	反射率が高い、光沢等の光学的性質、耐食性
コンデンサ用リードタブ	4N	電気伝導性、耐食性
ボンディングワイヤ	4N	電気伝導性、耐食性
スパッタリングターゲット材	5N	電気・熱伝導性、SiO ₂ との接着性、耐食性、半導体メモリのソフトエラー防止のためのU, Th量規制
超伝導安定化材	5N	RRR値の確保、低温での電気、磁気、熱的性質

図8 偏析法／分別結晶法（パシネー法）精製炉の構造

1 溶解炉, 2 りんぼ, 3 攪拌機, 4 回転冷却管, 5 導通機, 6 受け樋, 7 排出樋, 8 中空回転軸

(a) 冷却管凝固法

1 断熱れんが層, 2 耐火れんが層, 3 炭素質材料層, 4 炭素ブロック, 5 冷却媒体流通管, 8 攪拌機, 9 溶融金属導入口, 11 品出アルミニウム

(b) 底部凝固法

図9 偏析法／一方向凝固精製炉の構造例

偏析法は晶出した初晶を分別回収する“分別結晶法”と、冷却凝固界面で成長させる“一方向凝固法”に大別できる。

図8は分別結晶法による精製炉の概略構造の例である²¹⁾。分別結晶法では、まず、融点直上のアルミ溶湯が冷却管によって冷却されることで冷却管の周りに凝固層ができる。この凝固した結晶を掻き落とし、かつ突き固めて圧縮することで結晶に付着している純度の低いアルミ溶湯が結晶の外部に排出され、さらに高純度化される。この方法を工業化した例としては、アルコ法²²⁾、パシネー法²³⁾、日軽法²⁴⁾がある。

図9に一方向凝固法による精製炉の例を示す。一方向凝固法はアルミ溶湯の冷却、凝固を装置のどの部分で行うかによってさまざまな方法が考案されているが、図9(a)は冷却管の周囲に凝固させるタイプ、図9(b)は底部で凝固させるタイプである。一方向凝固法として工業化された例としては、

図10 アルミ電解コンデンサ用箔の生産量の推移
1982～1999年：アルミニウム箔懇話会より月次で報告されていたアルミ箔需要部門別特殊分類調査表の集計による²⁸⁾
2000～2013年：日本アルミニウム協会資料による推定

図11 アルミ電解コンデンサ用箔の国内出荷統計

コージュナル法（昭和法）²⁵⁾、住友法²⁶⁾、三菱法²⁷⁾がある。

4.3 アルミ電解コンデンサ用箔の製造と技術の変遷

図10に1980年代から2013年にかけてのアルミ電解コンデンサ用箔の国内生産量の推移を示す²⁸⁾。アルミ電解コンデンサ用箔の生産量は20年間で約7倍となっている。図11は、2000年以降の電解コンデンサ向けアルミ箔の国内出荷統計である²⁹⁾。図11からわかるように、ここ約10年は需要に連動して国内出荷量が大きく変化する傾向にある。2001年のITバブル後の2001年から2008年の年平均成長率は約6%（同期間の日本GDP成長率は1.2%）と一定水準を保っているものの、その後はリーマンショック・東日本大震災・欧州金融危機等の影響を相次いで受け、生産量は市況に大きく影響されるようになってきている。特に2011年の東日本大震災後、日本製コンデンサの入手が一時困難となり、重複発注による受注増やその反動による在庫調整等があり、ますます変動予測が難しくなっている。しかしながら、直近はその傾向もやや安定し、2012年以降は、再び年率10%を超える回復基調にある³⁰⁾。2014年以降についても年数%程度の成長が予想され³¹⁾、車載用途、風力・太陽光発電用途をはじめ、通信・エネルギー・産業機器分野での需要拡大が見込まれている。

5. アルミ電解コンデンサ用箔の要求特性に及ぼす材料要因

5.1 アルミ電解コンデンサ用箔の製造工程

アルミ電解コンデンサは、図6に示した国内の電化製品の

旺盛な需要に支えられ、日本を中心として発展してきた。その理由の一つとして、アルミ電解コンデンサの国内生産の黎明期に図3に示したアルミ電極箔、エッチング箔、化成箔、電解紙³²⁾、電解液³³⁾等のアルミ電解コンデンサの独自部材の製造メーカーが国内にて製造を開始し、共に成長してきたことが挙げられる。このうちアルミ電極箔の製造技術の変遷を考察するための一助とすべく、図12にアルミ電解コンデンサ用の陽極箔（低圧、高圧用）ならびに陰極用箔の代表的な製造工程の概略を、図13に国内各社高純度アルミ製錬・精製とアルミ電解コンデンサ用箔製造メーカーの操業時期を示す。図12より、製造工程は大きく分けて、①ボーサイト、

アルミナからアルミを抽出する「製錬」、②アルミから不純物元素を取り除く「精製」、③高純度アルミから箔を製造する「箔地製造」～「箔製造」の3つに分類される。

図13より、製錬分野は1930年代から順次国内で操業が開始されたものの1980年代には相次いで撤退している。これには、1971年の円高、1973年、1979年と相次ぐオイルショックによる電力コストの高騰と需要の低迷、国際市況の低迷、貿易自由化等による製錬事業の国際競争力の低下が大きく影響している³⁴⁾。これ以降アルミ製錬品は、海外からの輸入に大きく依存することとなった。

一方、精製分野は電力消費量の多い三層電解が比較的早い

図12 代表的な製造工程

図14 アルミ電解コンデンサ用箔の静電容量と技術の変遷

出典：製錬・精製…住友化学(株)電解蓄電器研究会特別講演資料³⁴⁾より、箔製造…圧延各社提供資料より

分野	メーカー (敬称略)	年代							
		1930	1940	1950	1960	1970	1980	1990	2000～
製錬	住友化学	参入→	→	→	→	→	撤退	-	-
	昭和電工	参入→	→	→	→	→	撤退	-	-
	日本軽金属		参入→	→	→	→	撤退	-	→
	三菱化成			参入→	→	→	撤退	-	-
	三井アルミニウム工業					参入→	撤退	-	-
精製	住友化学		参入→	→	→	→	→	→	→
	日本軽金属			参入→	→	→	→	撤退	-
	化成直江津 (YAWC/HydroC 事業譲渡)						参入→	→	撤退
	昭和電工						参入→	→	→
	住友化学						参入→	→	→
箔地製造	九州三井アルミニウム工業						参入→	→	→
	日本軽金属						参入→	→	→
箔製造	東洋アルミニウム	参入→	→	→	→	→	→	→	→
	昭和電工			参入→	→	→	→	→	→
	東海アルミ箔			参入→	→	→	→	→	→
	住軽アルミ箔 ^{注2)}						参入→	→	→
	三菱アルミニウム					参入→	→	→	→
箔製造	日本製箔 ^{注2)}				参入→	→	→	→	→
	サン・アルミニウム工業 ^{注3)}						参入→	→	→

図13 国内各社高純度アルミ製錬・精製とアルミ電解コンデンサ用箔製造メーカーの操業時期

注1) 箔地製造メーカー：日本軽金属、昭和電工、古河スカイ・住友軽金属工業（現UACJ）、三菱アルミニウム、神戸製鋼所、等。

神戸製鋼所は2012年にアルミ箔の製造・販売事業から撤退

注2) 2014年1月よりUACJ製箔 注3) 2012年10月より東洋アルミ千葉

図15 アルミ電解コンデンサ用箔の組織解析法

段階から導入され、国内生産を開始したが、1980年代になり、偏析法によるアルミ精製に多くのメーカーが参入しており、技術革新がこの時期に大きく進んだことがわかる。このことは、1980年代から2000年まで電解コンデンサ用高純度アルミ箔の生産量が着実な伸びを続けてきた(図10)ことと無縁ではないと考えられる。

箔製造は1980年代には現在箔製造を行っている各社がほぼ出そろっている。また、本解説では省略するが、箔製造については、近年、特に中国メーカーが台頭しており、高純度アルミ箔製造においても国際競争が進んでいる³⁵⁾。

5.2 材料要因と解析手段

図14にアルミ電解コンデンサ用箔のエッチング後の静電容量と技術の変遷を示す。

静電容量については、1970年代を1とした場合、2010年までの40年間で高压用箔は約3.5倍、低压用箔は約7.5倍となっている。これにはエッチング技術の進歩とアルミ箔側の技術の進歩が影響している。エッチング技術変遷の一例として図14の中段に断面形状の例を示す。また、上段にはアルミ箔側からの材料要因(結晶組織、酸化膜・濃度分布、歪、組成)で顕著な技術が認められた時期を示した。

エッチングについては、1950年頃からコイル生産設備が稼働し、生産面での技術革新が進み量産化体制が整っている。高压箔については、1970年代にエッチング技術(貫通型エッチング)と結晶組織(立方体方位集合組織)の制御技術の進歩により、静電容量が大きく向上した。また、1980年代には貫通型の欠点である折り曲げ強度を改善した芯残し型と呼ばれるエッチング箔が開発されている³⁶⁾。低压箔については、1970年代に交流エッチング法が確立されることで静電容量が大きく向上し、現在のスポンジエッチングの基本技術が完成している³⁶⁾。

次に、図15にアルミ電解コンデンサ用箔の組織解析法と解析可能な領域を示す。図15の解析手法は、開発された時期、あるいは電解コンデンサ用アルミ箔に適用された時期が各々異なる。例えばSEM(走査型電子顕微鏡)は1970年頃からエッチング形態の解析に用いられるようになり、材料要因がエッチングに及ぼす影響を調査するうえで大きな役割を果たした³⁶⁾。また、1980年代になると微量元素の表面濃化

図16 立方体方位部と非立方体方位部のエッチング写真(断面)

図17 静電容量に及ぼす立方体方位占有率の影響

の解析にSIMS(二次イオン質量分析計)が用いられるようになり³⁷⁾、その後RBS(ラザフォード後方散乱分光法)³⁸⁾、GD-MS(グロー放電質量分析法)³⁹⁾、GD-OES(グロー放電発光分析法)⁴⁰⁾、というそれぞれ異なる特徴を持つ解析手法が用いられ、各種元素の表面濃化に対する理解が大いに深まった。また、トンネル型エッチング用のアルミ箔の特性評価に欠かせない結晶方位解析についても、古くは箔を浅絞り成形した際の耳高を測定する方法²⁾からX線によるラウエ斑点解析⁴¹⁾～極点図解析⁴²⁾～ODF解析⁴³⁾、ECP(エレクトロンチャネリングパターン法)⁴⁴⁾～EBSD(電子線後方散乱回折法)⁴⁵⁾と発展するにつれて結晶方位制御のメカニズムが次第に明らかになってきた。

酸化膜特性の解析については、古くから酸化膜厚の測定にハンターホール法⁴⁶⁾が用いられ、酸化膜の構造解析の手法としてFT-IR(フーリエ変換赤外分光光度計)⁴⁷⁾が、箔表面

図18 アルミニウムの純度と材料特性の関係

の電気化学的な特性評価として、浸漬電位測定や界面インピーダンス測定が利用されている⁴⁸⁾。一方、エッチング特性側の基礎検討として、直流エッチング条件の検討^{49)~52)}、交流エッチング条件の検討^{53), 54)}も積極的に行われてきた。

このようにアルミ電解コンデンサ用箔は解析技術の進化とともに発展してきたと言える。以下に、図15の要因別に上述の解析手法を用いて調査したアルミ箔の材料特性とそのエッチング特性への影響を示す。

5.3 エッチング特性に影響を及ぼす材料特性

5.3.1 結晶方位の影響

図16に箔面に立方体方位を有する面（{100}面）とそれ以外の面方位を有する領域の直流エッチング形態の違いを示す。図16の中央部が非立方体方位部、その両側が立方体方位の結晶粒である。非立方体方位部のエッチピットの長さは短く、かつ表面溶解の程度は大きい。エッチング後の箔厚は立方体方位部より薄くなっている。図17に立方体方位占有率と直流エッチング後の静電容量との関係を示す⁵⁵⁾。図17より、立方体方位占有率が高いほど静電容量は大きくなる傾向にあることがわかる。

図18に純度（主にFe, Si量）の異なる箔について直流エッチング後の静電容量を測定した結果を示す⁵⁶⁾。純度が高くなるにつれて立方体方位占有率、静電容量ともに増加しており、両者に正の相関性のあることが示唆される。

高圧電解コンデンサ用アルミ箔の立方体方位制御については、“部分焼なまし（中間熱処理）+付加的圧延”という工程で3N-Al（純度99.9%）レベルの箔では得られなかった立方体方位を得ることができることが1970年頃に明らかになっており⁵⁷⁾、工業的には基本技術が1975~1980年に確立されている。その具体的な条件や発生機構についての研究^{41), 58)~60)}や初期エッチングに及ぼす結晶方位の影響等⁶¹⁾、多くの研究が進められてきて、次第にそのメカニズムが解明されていった。一方、1982~1986年にかけて、国内各社が相次いで偏析技術の導入を進めており（図13）、この結晶方位制御技術は直ちに安価な偏析塊を用いた箔に適用されていった。

図19は、EBSDによって箔製造の途中工程である中間熱処理工程（図12）での部分焼なまし材とその後の付加的圧延材の結晶方位粒をマップ化したものである⁴⁵⁾。図中測定点間の方位差が1~15°と小さいものを細線で示している。(a)中間熱処理材には、粒内に細線がなくひずみがほとんどない再結晶粒と細線がある冷間圧延組織とが混在している。この細線のない結晶粒に着眼すると、最終熱処理時に立方体方位

図19 EBSDによる結晶方位マップ
8 ppm Si-8 ppm Fe-50 ppm Cu, 箔厚: 110 μm

図20 高圧用箔の結晶方位制御/製造方法の概念図

粒として成長すると考えられる結晶粒（粒W）以外に冷間圧延集合組織の主方位にも、細線がほとんどなく再結晶が進んでいる結晶粒（粒B、粒C、粒S）が認められる。一方、(b)付加的圧延材においては、粒Wには他の方位と比べて細線が少なく他の主方位よりひずみが蓄積されていないことがわかる。このことが、最終熱処理時に立方体方位のみが優先成長する理由であると考えられている。図20にその概念図を示す⁴⁵⁾。

図21 静電容量 (300Vf) に及ぼすCu量の影響
(箔厚: 104 μ m)

図22 交流エッチング時の溶解減量に及ぼす微量元素の影響

5.3.2 微量元素の影響

高純度アルミに含有される不純物元素は原料塊とその精製方法によっても異なるが、その代表的なものは、Si, Fe, Cuである。また精製方法に偏析法を用いた場合にはGa, Ti, V等が多くなる傾向にある。

図21に高圧用高純度アルミ箔の静電容量に及ぼすCu量の影響を示す⁶²⁾。Cu量の増加とともに静電容量は増加している。Cu量については、30ppm付近に最大値を持つとの報告例もあり⁶³⁾、エッチング条件によっては異なる結果となる可能性が示唆される。

図22は、低圧用高純度アルミ箔について、塩酸-りん酸系の浴で交流エッチングした場合の溶解減量と静電容量の関係に及ぼす微量元素Zn, Cu, Fe, Siの影響を示したものである¹²⁾。いずれの元素を添加しても溶解減量は減少し、静電容量は増加すると言える。特に、Cu, Siの添加は静電容量を増加させる効果大きい。

図23はFe量0.04~0.12%の鋳塊を用いて均質化熱処理条

図23 導電率と静電容量 (0Vf) との関係
2.8%塩酸-7.5%塩化アルミ-0.1%しゅう酸水溶液中で交流エッチング

図24 陰極用箔の静電容量に及ぼすTi含有量およびエッチング時間の影響

図25 高温焼なまし後のB, Bi, Mgの深さ方向の分布
焼なまし条件: 550°C-1h, 測定方法: SIMS (二次イオン質量分析法)。 (a), (b) Al-3ppmB, (c) Al-2ppmBi (Mgはいずれも1ppm以下)

件を変え、最終冷間圧延後の箔の導電率と静電容量特性を評価したものである。導電率が62.5~63.0% IACSのときに静電容量が極大となる傾向を示している⁶⁴⁾。この導電率の範囲では、均質化熱処理時にAl-Fe系の金属間化合物が析出し、これがエッチングの核となって粗面化が進行したと考えられる。

図26 エッチング初期 (5s) の表面形態に及ぼすMg量の影響
8ppmSi-10ppmFe-50ppmCu, 箔厚: 104 μ m

その他、低圧箔に含有される微量元素の中でエッチング性に影響を及ぼす元素としては、7~13ppmのTi添加で溶解減量が増加し静電容量が低下する例⁶⁵⁾や、5ppmのIn添加でエッチピット発生が均一になり、静電容量が増加する例⁶⁶⁾が報告されている。

図24は陰極用箔の静電容量に及ぼすTi量の影響を示したものである。陰極用箔は非常に薄い酸化膜を形成させるのみであり、粗面化の必要性は陽極用箔ほど高くはない。しかしながら、陽極側のエッチング容量の向上とともに、高容量化のニーズも次第に高まっている。30ppm以下では、Ti量の増加とともにエッチング時間の長い領域での静電容量が低下している。また、Tiが30ppm以上含有されるとエッチング時に全面溶解となり、微細ピットが形成されにくくなる⁶⁷⁾。

5.3.3 微量元素の表面濃化

図25にSIMSによる高圧用箔の最終熱処理後のB, Bi, Mgの深さ方向の分布を示す³⁷⁾。いずれの元素も表層に濃化している点は共通であるものの、(a) B, (b) Mgについては酸化膜層に濃化し、(c) Biについては酸化膜とアルミの境界近傍に濃化のピークがあることがわかる。図26はエッチング初期表面形態（樹脂レプリカ：針状の突起がエッチピットに対応）に及ぼすMg量の影響を示したものである⁶²⁾。エッチング前処理なしの場合、1ppmMg, 10ppmMg材ではトンネルピットが局部集中して発生しているのに対し、エッチング前処理ありではエッチピットの局部集中は低減されている。これは、前処理によりMgの濃化層を含む酸化膜層が除去され、エッチピットの局部集中が低減されたものと考えられる。図27は、静電容量に及ぼすPb量の影響を示したものであり⁶⁸⁾、Pb量に適正值が存在することがわかる。図28は、図27のエッチングの進行過程を断面形態から観察したものである。図28より、<0.2ppmPbの材料は、エッチング初期のエッチピット発生が早い不均一であり、終期では局部溶解（白色↓）が発生している。一方、1.5ppmPbの材料はエッチング初期のエッチピット発生が遅く終期では全面に表面溶解が起こり、箔厚が薄くなっている。これが静電容量の低下に影響を及ぼしたと考えられる。

図29は、熱処理中でのPbの挙動を明らかにする目的で、最終熱処理後のAl-100ppmPb材をTEMステージ内で昇温し、Pb粒子の挙動を連続的に観察したものである（昇温速

図27 静電容量 (250Vf) に及ぼすPb量の影響

度0.3°C/s)⁶⁹⁾。320°CまではPb粒子はファセット界面を有する八角形状を呈しており、その形状を維持している。Pb融点 (328°C) を超える335°Cあたりからファセット界面は不鮮明になり、500°CでPb粒子が消滅している。これは、PbがTEM内の高真空中で蒸発したためであると考えられる。図29はPb量が100ppmと図27に示されるPbの適正值より多い例であるが、Pb量が0.4ppmと比較的少ない材料においてもFE-SEMにより、表層近傍にPbと推定される5~10nmの大きさの微粒子の存在が報告されている⁷⁰⁾。また、TEMによる酸化皮膜中のPb化合物の報告例もある⁷¹⁾。図30にPbの表面偏析モデルを示す⁷²⁾。Pbは、アルミ中での拡散、アルミ表面での酸化と化合物形成、アルミ表面からの蒸発、アルミ中での再固溶、等の過程を経て深さ方向の濃度分布を形成するものと考えられる。微量元素の表面濃化とエッチングについての報告は、上記のB, Bi, Mg, PbのほかにCu⁶²⁾, In⁷³⁾, Sn⁷³⁾, Ge⁷⁴⁾, Zn⁷⁴⁾, P⁷⁴⁾, Ca⁷⁵⁾, Sr⁷⁵⁾等についての報告例がある。

実生産のアルミ電解コンデンサ用箔について、GD-MSによる各微量元素の深さ方向の濃度分布を測定し、最大偏析濃度を箔原料濃度で除した値を表面偏析度として偏析位置とともに表4に示す³⁹⁾。表4より、アルミ箔表面での表面偏析は各元素で大きく異なり、最大偏析位置についても一様ではない。この原因については、各元素の融点、蒸気圧、アルミ中での固溶限、アルミとの化合物の作りやすさ、酸化のされや

図28 エッチング断面形態に及ぼすPb量の影響（箔厚：110μm）

図29 Al-100ppmPbをTEMステージ内で昇温した場合のPb粒子の挙動

図30 アルミニウム中におけるPbの表面偏析モデル

すさといった要因が影響していることが考えられる。

5.3.4 ひずみの影響

図31は、焼なまし後の箔に引張りひずみを与えた後、直流エッチング処理し、その箔の樹脂レプリカ像を観察した結果である⁷⁶⁾。わずかな引張りひずみは初期のエッチピットを伸長させるが、さらに引張りひずみを与えるとエッチピットの発生

表4 各種元素の表面偏析度（GDMS）

元素名	表面偏析度	最大偏析濃度 (ppm)/箔原料濃度 (ppm)	箔表面からの偏析位置 [最表層 → 内層側]
B	7000	2100/0.3	10 nm 近傍
Mg	6000	1800/0.3	25 nm 近傍
Si	73	1100/15	40 nm 近傍
Ti	269	350/1.3	最表層
Mn	182	1200/6.6	10 nm 近傍
Fe	1000	11000/11	10 nm 近傍
Ni	6750	2700/0.4	最表層
Cu	350	17500/50	最表層
Zn	37	350/9.4	最表層
Ga	3	40/12	20 nm 近傍
Zr	60	600/10	最表層
Sn	>7000	700/<0.1	30 nm 近傍
Pb	3200	1600/0.5	50 nm 近傍
La	800	1200/1.5	10 nm 近傍
Ce	2200	5500/2.5	10 nm 近傍
Pr	1000	200/0.2	10 nm 近傍
Nd	1700	1500/0.9	10 nm 近傍

が不均一になることがわかる。図32は、引張りひずみを与えた箔の5秒間初期エッチング後の静電容量である。静電容量は引張りひずみ量に対してピークを持っている⁷⁶⁾。ひずみの影響については、最終熱処理後の箔に10～20%軽圧下圧延によりエッチング後のピット密度が上昇するとの報告⁷⁷⁾もあり、加工により導入された表面の皮膜の欠陥あるいは転位の分布がエッチングに影響を及ぼしていることが示唆される。

図33は、箔の表面近傍のミクロ結晶組織（転位組織）を模式図で示したものである⁷⁷⁾。箔表層には圧延筋（圧延ロールにより形成された筋状の凹凸）に沿って転位密度の高い領域、酸化物粒子が存在し、そのすぐ直下には転位密度の高い微細なサブグレインが存在すると推定されている。図34は箔表層を非常に浅い角度で斜めにスライスした面のchanneling BSE像である。圧延筋が見える左側が削り取られていない圧延表面、中央部から右側が箔内面に向かって切断された面である。図34からも、箔表層の圧延筋直下には微細なサ

図31 引張ひずみを与えた箔の5秒間エッチング後のピットの裏面形態（引張方向は圧延方向に平行）
9 ppm Si-10 ppm Fe-45 ppm Cu, 箔厚：104 μm

図32 引張ひずみと直流エッチング後の静電容量 (350 V) との関係
静電容量は、ひずみを与えない場合の静電容量を100%として相対値を示した

図33 最終熱処理後の表面近傍の微細組織の模式図

ブグレイン組織が存在することが示唆されている⁷⁸⁾。

5.3.5 酸化膜の影響

図35は、最終焼なまし前に大気中で酸化処理を施した後、焼なましした試料について直流エッチング処理時間を変えた場合の静電容量の変化を示したものである⁷⁹⁾。図35から、焼なまし前の酸化処理時間には適正值が存在していると言える。また、最終熱処理前の洗浄条件の違いにより、最終熱処理後の酸化皮膜特性や塩酸浴中での表面反応性が変化すると報告もあり⁸⁰⁾、酸化膜は、エッチングに対する重要な要因の一つであると言える。

図34 高圧電解コンデンサ用アルミ箔表面組織のchannelling BSE像

図35 最終焼なまし前の大気中酸化処理時間を変えたときの静電容量 (300 V) の電解時間による変化
5 ppm Si-9 ppm Fe-36 ppm Cu, 箔厚：100 μm

6. おわりに

本稿では、アルミ電解コンデンサの歴史、それに使われる高純度アルミ箔に要求される特性とそれを満足するために必要な要因について触れてきたが、全体を通して以下のことが言える。

(1) アルミ電解コンデンサは、非常にシンプルな構造、基本原理である。製品や要求特性が変化しても基本的に要求されるものは同じであり、この点が今も強みとなっている。

(2) アルミ電解コンデンサは、代替品の脅威にさらされながらも、自己修復機能を持ち広範囲な定格電圧に対応可能な誘電体皮膜と、アルミ箔のコイルエッチング～化成処理による小型化が可能であるという特徴を活かし、現在も特に電源回路用途を中心に高定格電圧ならびに高静電容量の領域において成長を続けている。

今後も車載用途、風力・太陽光発電用途をはじめ、通信・エネルギー・産業機器分野での需要拡大が見込まれるが、フィルムコンデンサやセラミックコンデンサとの差別化を図るためにはさらなる高静電容量化が要求される。

(3) アルミ箔表面の酸化膜特性、結晶組織、微量元素の濃度とその分布等の解析技術が進化するに従い、今まで解明

されていなかった材料の状態やエッチングとの関係が次第に明らかになってきた。これらすべての解析技術がアルミ電解コンデンサ用箔の開発に必須であったとは言えない。しかしながら、①なぜ特性がよくなったかを理解し、②安定生産に繋げるとともに、③次の開発のヒントをつかむ、ことは製品の継続的発展のために不可欠のステップであると言える。製品は解析技術の発展とともに進化する。

(4) 世の中の多様なニーズとその変化に合わせて、アルミ電解コンデンサも小型、長寿命、高定格電圧、低ESR、耐リップル、耐熱用途等への適合化を図ってきた。今後、アルミ電解コンデンサがさらに発展するためには、新たな技術革新が必要であり、高純度アルミ箔にもそれに呼応する特性改善が要求される。

参考文献

- 1) キヤパシタ便覧：丸善出版、(2009)、3-6.
- 2) 新井浩三、鈴木崇生：軽金属、**31** (1981)、675-682.
- 3) 山口謙四朗：軽金属、**35** (1985)、365-371.
- 4) 永田伊佐也：軽金属、**38** (1988)、552-557.
- 5) 佃 市三：第49回シンポジウムテキスト、軽金属学会、(1996)、20-25.
- 6) 小菅張弓：軽金属、**38** (1988)、238-248.
- 7) 麻草春海、佐藤朋有、高橋明彦、前田秀雄：住友化学、1988-II、(1998)、69-86.
- 8) 永田伊佐也：電解液陰極アルミニウム電解コンデンサ、日本蓄電器工業、(1997)、574.
- 9) 永田伊佐也：電解液陰極アルミニウム電解コンデンサ、日本蓄電器工業、(1997)、169-172、338.
- 10) C. G. Dunn, R. B. Bolon, A. S. Alwan and A. W. Stirling: J. Electrochem. Technol., 118 (1971), 381-390.
- 11) 神崎信義：アルミニウム、**2** (1995)、130-140.
- 12) 福岡 潔、倉橋正晴：住友軽金属技報、**28** (1987)、7-14.
- 13) 神崎信義、島谷涼一、高橋 寛、徳舩弘幸：表面技術、**41** (1990)、14-18.
- 14) 清水健一、小林賢三、G. E. Thompson and G. C. Wood：金属表面技術、**35** (1984)、374-382.
- 15) 永田伊佐也：電解液陰極アルミ電解コンデンサ、日本蓄電器工業、(1997)、31-33.
- 16) 電子情報技術産業協会、2022年までの電子部品技術ロードマップ、(2013)、111.
- 17) 小菅張弓：軽金属学会第87回秋期大会講演概要、(1994)、275-278.
- 18) 三久保滋：アルミニウム、**4** (1997)、438-445.
- 19) 星河浩介、田中一郎、恵 智裕：住友化学、2013 (2013)、10-19.
- 20) 渡辺修一郎：金属、**58**, No. 1 (1988)、8-13.
- 21) 土橋倫男：軽金属、**44** (1994)、406-417.
- 22) アルコア：特許公告、昭49-5806.
- 23) カンパニー・ペシネー：特許公告、昭50-20536.
- 24) 日本軽金属：日本特許、1427312 (1987).
- 25) 昭和アルミニウム：日本特許、1601231 (1990).
- 26) 住友化学：日本特許、3370689 (2002).
- 27) 三菱軽金属工業：日本特許、1577731 (1990).
- 28) 軽金属学会編：アルミニウムの製品と製造技術、(2001)、107.
- 29) 日本アルミニウム協会資料.
- 30) 日本アルミニウム協会：2014年度「アルミニウム」圧延品需要見通し、(2014).
- 31) 産業情報調査会：2013年版コンデンサ市場、(2013)、131.
- 32) 田内達治：電解蓄電器評論、**56-1** (2005)、105-128.
- 33) 中野 稔：電解蓄電器評論、**58-2** (2008)、110-120.
- 34) 田中一郎：電解蓄電器研究会特別講演資料、(2013-5).
- 35) 内 秀則：第30回ARS弘前コンファレンス、(2013)、17-26.
- 36) 神崎信義：電解蓄電器評論、**58-2** (2008)、75-109.
- 37) K. Arai, T. Suzuki and T. Atsumi: J. Electrochem. Soc., **132** (1985), 1667-1671.
- 38) Z. Ashitaka, G. E. Thompson, P. Skeldon, G. C. Wood and K. Shimizu: J. Electrochem. Soc., 146 (1999), 1380-1385.
- 39) 田中真一：電解蓄電器評論、**61-1** (2010)、107-114.
- 40) 清水健一：表面技術、**59** (2008)、904-906.
- 41) 村上 雄、グエン・コン・ダン、高橋恒夫：軽金属、**28**(1978)、267-271.
- 42) 新井浩三、鈴木崇生：軽金属、**31** (1981)、334-340.
- 43) 遠藤誠一、稲垣裕輔：軽金属、**52** (2002)、167-173.
- 44) 小林保夫、三笠 和：軽金属学会第65回秋期大会講演概要、(1983)、53-54.
- 45) 池田賢一、津曲兼一郎、吉田冬樹、中島英治、阿部 弘：軽金属、**51** (2001)、119-124.
- 46) M. S. Hunter and P. Fowle: J. Electrochem. Soc., 103 (1956), 482-485.
- 47) 大脇武史：神戸製鋼技報、**50-2** (2000)、70-73.
- 48) 日比野敦、興戸正純、沖 猛雄：軽金属、**44** (1994)、298-304.
- 49) R. S. Alwitt, H. Uchi, T. R. Beck and R. C. Alkire: J. Electrochem. Soc., 131 (1984), 13-17.
- 50) 牧野英司、矢島宇生、菅沼栄一：精密工学会誌、**55** (1989)、1633-1638.
- 51) 日比野敦、玉置充宏、渡辺吉章、沖 猛雄：軽金属、**42** (1992)、440-445.
- 52) 小浦延幸、松本 太、猿渡秀郷、北原しのぶ、山崎 崇、井手本康、古川雅一、内 秀則：表面技術、**53** (2002)、612-617.
- 53) 菅沼栄一、丹野裕司、伊藤 武、船越 明、松本健三：表面技術、**41** (1990)、1049-1053.
- 54) 片野雅彦：軽金属学会第80回春期大会講演概要、(1991)、117-118.
- 55) 山ノ井智明：第50回シンポジウムテキスト、軽金属学会、(1996)、62-69.
- 56) 山本兼滋、荒木啓一：軽金属学会第83回秋期大会講演概要、(1992)、75-76.
- 57) カンパニー・ペシネー：特許公告、昭54-11242.
- 58) 牧野英司、竹田浩治、矢島宇生、佐藤敏一、菅沼栄一：金属表面技術、**39** (1988)、446-451.
- 59) 上条太一、関 史江、玉井宏規、伊藤邦夫：軽金属、**49** (1999)、589.
- 60) 岡田 浩、土屋清美、小菅張弓、清水 遵：軽金属学会第96回春期大会講演概要、(1999)、309-310.
- 61) 福岡 潔、大沢伸夫：住友軽金属技報、**35** (1994)、90-96.
- 62) 日比野敦、大沢伸夫、竹井邦夫：住友軽金属技報、**44** (2003)、19-27.
- 63) 川島波夫、中村雄造、西坂 基：軽金属、**21** (1956)、54-59.
- 64) 山本兼滋、荒木啓一：軽金属学会第79回秋期大会講演概要、(1990)、53-54.
- 65) 福岡 潔、佐々木茂明、倉橋正晴：住友軽金属技報、**36**(1995)、127-132.
- 66) 福岡 潔、倉橋正晴：住友軽金属技報、**34** (1993)、7-14.
- 67) 松井邦昭：軽金属学会第72回春期大会講演概要、(1990)、181-182.
- 68) 名取敏雄、細田昌孝、石田由美子：電解蓄電器評論、**47-2**(1997)、48-55.
- 69) 野上敦司、椿野晴繁、寺澤倫孝、三田村徹、山ノ井智明、木野村敦、堀野裕治：軽金属、**53** (2003)、195-199.
- 70) 清水健一、三谷智明、幅崎浩樹：工業材料、**55** (2007)、90-95.
- 71) 川井正彦、清水健一：表面技術協会第102回講演大会要旨集、(2000)、94.
- 72) 椿野晴繁、野上敦司、寺澤倫孝、三田村徹、山ノ井智明、木野村敦、堀野裕治：軽金属、**52** (2002)、410-416.
- 73) 大澤伸夫、日比野敦：住友軽金属技報、**44** (2003)、12-18.
- 74) 伊藤麻美、片野雅彦：電解蓄電器評論、**62-1** (2011)、101-106.
- 75) 山ノ井智明：電解蓄電器評論、**64-1** (2013)、119-130.
- 76) 福岡 潔、大沢伸夫：住友軽金属技報、**36** (1995)、133-139.
- 77) 川井正彦、山田和広、梅崎智典、小西 章、渡辺英雄、美浦康弘：軽金属、**54** (2004)、211-217.
- 78) 清水健一：軽金属、**56** (2006)、454-458.
- 79) 多田清志、栗屋庫太：軽金属、**50** (2000)、590-593.
- 80) 櫻井 強、星野晃三、佐藤文博：神戸製鋼技報、**48** (1998)、9-12.